

1/7/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

003150195

WPI Acc No: 1981-10734D/ 198107

Electrolytic deposition of aluminium or beryllium - from their salts in
non-aq. soln.

Patent Assignee: TAKEI T (TAKE-I)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 55158289	A	19801209				198107 B

Priority Applications (No Type Date): JP 7966093 A 19790530

Abstract (Basic): JP 55158289 A

Electrolytic deposition of Al or Be is effected from a non-aq.
soln., contg. Al salt or Be salt selected from aluminium
trifluoroacetate, beryllium trifluoroacetate, beryllium acetate and
aluminium nitrate and an organic solvent selected from methanol,
ethanol, isopropanol, acetonitrile, formamido or ethylene glycol; at a
current density of 0.5-30 A/dm² by using Al or Pt cathode in the case
of Al deposition or by using Be or Pt cathode in the case of Be
deposition.

The non-aq. soln. may also contain sodium perchlorate,
trifluoroacetate, trifluoroacetic acid, trifluoro anhydride, sodium
trifluoroacetate, lithium chloride, boric acid, methyl borate or citric
acid to improve current efficiency. The temp. of the non-aq. soln. is
pref. about 50 deg. C.

The deposition can be effected without the use of strong reducing
reagent (such as LiH, LiAlH₄).

Derwent Class: M11

International Patent Class (Additional): C25C-001/02; C25D-003/42

? map anpryy temp

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭55-158289

⑥Int. Cl. ³ C 25 C 1/02 C 25 D 3/42 3/44	識別記号 7511-4K 7602-4K 7602-4K	庁内整理番号 7511-4K 7602-4K 7602-4K	⑩公開 昭和55年(1980)12月9日 発明の数 1 審査請求 未請求
--	---------------------------------------	---	--

(全3頁)

④アルミニウムおよびベリリウムの非水溶液から
の電析法

②特願 昭54-66093
 ②出願 昭54(1979)5月30日
 特許法第30条第1項適用 昭和54年1月5日
 発行電気化学協会「電気化学および工業物理

化学」に発表

⑦発明者 武井たつ子
 長野市芋井区桜829番地
 ⑧出願人 武井たつ子
 長野市芋井区桜829番地
 ⑨代理人 弁理士 木村正巳 外1名

明細書

1. 発明の名称

アルミニウムおよびベリリウムの非水溶液から
の電析法

2. 特許請求の範囲

(1) 電解浴の電解質としてトリフルオロ酢酸アルミニウム、トリフルオロ酢酸ベリリウム、酢酸ベリリウムおよび硝酸アルミニウムよりなる群から選ばれたベリリウム塩またはアルミニウム塩を使用し、電解浴の溶媒としてメタノール、エタノール、イソブロバノール、アセトニトリル、ホルムアミドおよびエチレングリコールよりなる群から選ばれた有機溶媒を使用し、カソードには被電析金属板、アノードにはアルミニウムの電析ではアルミニウム板または白金板、ベリリウムの電析ではベリリウム板または白金板を使用し、電流密度0.5ないし10A/cm²で電析することを特徴とするアルミニウムおよびベリリウムの非水溶液からの電析法。

(2) 電解浴の添加剤として有機溶媒に可溶な過塩素酸ナトリウムまたはカリウム、トリフルオロ酢酸、無水トリフルオロ酢酸、トリフルオロ酢酸ナトリウムまたはカリウム、塩化リチウム、ホウ酸、ホウ酸ナトリウムまたはカリウム、ホウ酸メチルまたはエチル、クエン酸、クエン酸ナトリウムまたはカリウムよりなる群から選ばれた1種または2種以上の混合物を使用することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

(3) アルミニウム電解浴の添加剤としてアルミニウム粉末および酢酸ビニルを使用することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

(4) ベリリウム電解浴の添加剤として硫酸ナトリウムまたはカリウムを使用することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は非水溶液からアルミニウムおよびベリリウムを電析する方法に関するものである。

アルミニウムおよびベリリウムはこれらの水溶液からの電解不可能な金属であるが、アルミニウムは耐食性にすぐれた特性を有しましたベリリウムは原子力工業化有用なものであつてその工業的用途は広い。非水溶液からアルミニウムを電解させようとする研究も行なわれており、最近では塩化アルミニウム-水素化アルミニウムリチウム-テトラヒドロフラン浴が開発され、工業化の設備まで完成している。

しかしこの浴では強力な還元剤($\text{LiH}, \text{LiAlH}_4$)が使用されており、取扱上様々な難点があつた。

またベリリウムの電解では塩化ベリリウムやホウ水素化ベリリウムを電解質として非水溶液からベリリウム電解が実現されたが、純度をベリリウムは得られがたく、樹脂状または粉末状の電解物になり易くしかもうすい電解面しか得られない欠点があつた。

本発明者は脱離研究の結果、上記の欠点を排除し、アルミニウムおよびベリリウムのトリフルオロ酢酸塩と有機溶媒とよりなる電解浴を使用した

アルミニウムおよびベリリウムの非水溶液からの電解法を完成した。

本発明で使用する電解浴の電解質としては、アルミニウム電解の場合にはトリフルオロ酢酸アルミニウム、および消融アルミニウムが使用される。また電解浴の有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトニトリル、ホルムアミドおよびエチレンクリコールが使用される。

特に、トリフルオロ酢酸アルミニウム-メタノール浴、トリフルオロ酢酸アルミニウム-エタノール浴、トリフルオロ酢酸アルミニウム-イソプロパノール浴、トリフルオロ酢酸アルミニウム-アセトニトリル浴およびトリフルオロ酢酸アルミニウム-ホルムアミド浴を使用する場合には、光沢ある平滑な電解面を約20%の最高カソード電流効率で得ることができた。特にトリフルオロ酢酸アルミニウム-アセトニトリル浴を使用した場合には光沢ある電解面を得ることができた。

ベリリウム電解の場合には、電解浴の電解質と

(3)

(4)

してはトリフルオロ酢酸ベリリウム、酢酸ベリリウムが使用される。また電解浴の有機溶媒はアルミニウム電解の場合と同一であつた。特にトリフルオロ酢酸ベリリウム-メタノール浴およびトリフルオロ酢酸ベリリウム-アセトニトリル浴が適当である。

本発明の電解浴では、浴電圧を下げてカソード電流効率を高めるためにアルミニウム電解の場合には有機溶媒に可溶な過塩素酸ナトリウム、トリフルオロ酢酸カリウム、トリフルオロ酢酸、無水フルオロ酢酸、トリフルオロ酢酸カリウムまたはナトリウム、塩化リチウム、ホウ酸、ホウ酸メチルおよびクエン酸が使用される。特に塩基性ナトリウムの添加が有効である。

上記添加剤を適量添加した場合、良好な電解面を得ることができたが、カソード電流効率を高めることができなかつた。カソード電流効率を高めるためアルミニウム粉末、酢酸ビニルなどを添加すればカソード電流効率は約20%増加する結果が得られた。一方ベリリウム電解の場合には、無水硫酸ナ

酸ナトリウムの添加が有効であつた。

本発明方法で使用される電解条件は、電解浴温度室温ないし50°C、電流密度0.5ないし3.0A/dm²を使用し、アノードはアルミニウム電解ではアルミニウム板または白金板、ベリリウム電解ではベリリウム板または白金板を使用した。

次に実施例をあげて本発明を説明し、その結果を大要に示すが、これに限定されるものではない。

(5)

(6)

(A) アルミニウム電析の場合(表1)

浴番号	浴 媒	溶質 C/g dm ⁻³	電流密度 i/A dm ⁻²	浴温 Q/C	時間 h	カソード電流密度 A
1.	メタノール	$\text{Al}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ 400	0.5	50	2	31
2.	エタノール	$\text{Al}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ 20	1.0	50	3	44
		CF_3COOH 20*				
		CF_3COOK 20				
3.	イソブローバ ノール	$\text{Al}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ 20	3.0	50	2	20
		CF_3COOH 20*				
4.	アセトニト リル	$\text{Al}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ 20	5.0	50	2	10
		CF_3COOH 20*				
5.	メタノール	$\text{Al}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ 20	0.5	50	1	13
		LiCl 04			3	18
		Al 粉末 40			5	21
		CF_3COOH 20*				
		$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 400				
		ビニルアセテート 80				

* cm³/dm³

(7)

特開昭55-158289(3)

電着状況：（1）光沢ある平滑な電着面、（2）（1）と同じ、（3）（1）と同じ、（4）（1）非常に光沢ある平滑な電着面、（5）（1）と同じ、

(B) ベリリウム電析の場合(表2)

* $\text{Ba}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ で飽和したメタノール浴を使用

番号	浴 添加物 cm ³ /dm ³	電流密度 i/A dm ⁻²	電気量 C/dm ²	電着状態
1.		0.38	120	黒色
2.		0.45	150	"
3.		0.68	200	暗緑色
4.		0.75	250	緑黒色
5.	CF_3COOH 0.6	0.68	250	黒色
6.	CF_3COOH 0.6	0.88	300	黒褐色
7.	CF_3COOH 1.5	1.30	330	なし
8.	NaClO_4 0.3*	1.00	300	なし
9.	$(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{LS}$ 1.5	2.00	500	灰色

* g/dm³

(8)

(C) ベリリウム電析における硫酸ナトリウムの添加効果

〔 $\text{Ba}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ で飽和したメタノール浴を使用〕

番号	浴 添加物 C/g dm ⁻³	電流密度 i/A dm ⁻²	電気量 C/dm ²	浴温 Q/C	電着 状況
10.	Na_2SO_4 0.2	0.75	11	20	黒灰色
11.	Na_2SO_4 0.2	0.50	100	25	黒色
12.	Na_2SO_4 0.2	0.75	17	25	黒色
13.	Na_2SO_4 0.2	0.50	18	30	黒色
14.	Na_2SO_4 0.2	0.50	17	40	青黒色
15.	Na_2SO_4 0.2	0.75	26	40	暗灰色
16.	Na_2SO_4 0.2	1.00	30	40	黒色
17.	Na_2SO_4 0.2	0.50	50	40	黒灰色
	$(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{LS}$ 0.2*				

* cm³/dm³

本発明の効果をのべれば次の如くである。

- (1) 比較的毒性の少ないしかも普通の浴媒を用いてアルミニウムおよびベリリウムの電析を行な

うことができた。

- (2) 特にトリフルオロ酢酸アルミニウム-メタノール浴またはトリフルオロ酢酸ベリリウム-メタノール浴から平滑な光沢あるアルミニウムまたはベリリウムの電着面が約30%のカソード電流効率で生成した。

(9)